

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 51/47, 53/21 // B01J 47/00, C08F 6/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62858
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03672		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 198 24 614.5 2. Juni 1998 (02.06.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DYNEON GMBH [DE/DE]; D-84504 Burgkirchen (DE). AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FELIX, Bernd [DE/DE]; Rehdorf 1, D-84508 Burgkirchen (DE). SULZBACH, Reinhard [DE/DE]; Kammererstrasse 10, D-84489 Burghausen (DE). FÜHRER, Stephan [DE/DE]; Ludwigshafener Strasse 1, D-84508 Burgkirchen (DE). KAISER, Thomas [DE/DE]; Frankfurter Strasse 193a, D-65779 Kelkheim (DE). KNIEP, Hagen [DE/DE]; Alt Zeilsheim 49A, D-65931 Frankfurt am Main (DE). BUDESHEIM, Armin [DE/DE]; Sonnenhöhe 20, D-65207 Wiesbaden (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: DYNEON GMBH; D-84504 Burgkirchen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR RECOVERING FLUORINATED ALKANOIC ACIDS FROM WASTE WATERS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG VON FLUORIERTEN ALKANSÄUREN AUS ABWÄSSERN			
(57) Abstract <p>Fluorinated emulsifying agent acids can be isolated from waste waters by initially removing fine-particulate solids and/or fractions that can be converted into solids from the waste water, preferably by precipitation, by subsequently bringing the waste water into contact with an anion exchange resin and by eluting the adsorbed emulsifying agent acids from the latter.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Fluorierte Emulgatorsäuren können aus Abwasser isoliert werden, indem man zunächst aus dem Abwasser feinteilige Feststoffe und/oder in Feststoffe überführbare Anteile entfernt, vorzugsweise durch Fällung, anschließend das Abwasser mit einem Anionenaustauscherharz in Kontakt bringt und aus diesem die adsorbierten Emulgatorsäuren eluiert.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

BeschreibungVerfahren zur Rückgewinnung von fluorierten
Alkansäuren aus Abwässern

10

Für die Polymerisation fluorierter Monomerer in wäßriger Dispersion werden fluorierte Alkansäuren als Emulgatoren eingesetzt, da sie keine telogenen Eigenschaften haben. Vor allem werden die Salze, vorzugsweise die Alkali- oder Ammoniumsalze, von perfluorierten oder teilfluorierten Alkancarbonsäuren oder -sulfonsäuren verwendet. Diese Verbindungen werden durch Elektrofluorierung oder durch die Telomerisation fluorierter Monomerer hergestellt, was mit hohem Aufwand verbunden ist. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diese Wertstoffe aus Abwässern wiederzugewinnen.

20

25

30

35

Aus der US-A-5 442 097 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von fluorierten Carbonsäuren in verwertbarer Form aus verunreinigten Ausgangsmaterialien bekannt, wobei man aus diesen Materialien im wäßrigen Medium mit einer hinreichend starken Säure die fluorierte Carbonsäure nötigenfalls freisetzt, diese mit einem geeigneten Alkohol umsetzt und den gebildeten Ester abdestilliert. Als Ausgangsmaterial kann hierbei eine Polymerisationsflotte dienen, insbesondere aus der sogenannten Emulsionspolymerisation, bei der das Fluoropolymer in Form kolloidaler Teilchen mit Hilfe relativ hoher Mengen an Emulgator hergestellt wird. Dieses Verfahren hat sich sehr gut bewährt, setzt aber eine gewisse Konzentration an fluorierter Carbonsäure im Ausgangsmaterial voraus.

Aus der DE-A-20 44 986 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Perfluorcarbonsäuren aus verdünnter Lösung bekannt, wobei man die verdünnte Lösung der Perfluorcarbonsäuren in Adsorptionskontakt mit einem schwachbasischen Anionenaustauscherharz bringt und dadurch die in der Lösung enthaltene Perfluorcarbonsäure an das Anionenaustauscherharz adsorbiert, das Anionenaustauscherharz mit einer wäßrigen Ammoniaklösung eluiert und damit die adsorbierte Perfluorcarbonsäure in das Elutionsmittel überführt und schließlich die Säure aus dem Eluat gewinnt. Für eine vollständige Elution werden jedoch relativ große Mengen an verdünnter Ammoniaklösung benötigt und außerdem ist dieses Verfahren sehr zeitraubend. Diese Nachteile überwindet das aus der US-A-4 282 162 bekannte Verfahren zur Elution von an basischen Anionenaustauschern adsorbierten fluorierten Emulgatorsäuren, bei dem die Elution der adsorbierten fluorierten Emulgatorsäure aus dem Anionenaustauscher mit einem Gemisch aus verdünnter Mineralsäure und einem organischen Lösungsmittel vorgenommen wird. Bei diesem Verfahren wird durch den Einsatz der Säure gleichzeitig die Regeneration des Austauscherharzes bewirkt.

Es wurde gefunden, daß dieses letztgenannte Verfahren vor allem dann in der betrieblichen Praxis Probleme aufwirft, wenn das verarbeitete Abwasser sehr feinteilige Feststoffe enthält, die oft bisher nicht oder zumindest nicht als störend erkannt worden waren. In diesem Falle setzen sich die das Anionenaustauscherharz enthaltenden Apparaturen mehr oder weniger schnell mit diesen Feststoffen zu, was sich durch erhöhten Strömungswiderstand und verminderte Leistungsfähigkeit bemerkbar macht. Die üblichen vorgeschalteten Filter oder Fritten sind hierbei wirkungslos.

Es wurde außerdem gefunden, daß diese Schwierigkeiten dadurch bedingt sind, daß die feinteiligen Feststoffe durch die Emulgatorsäuren in einer relativ stabilen kolloidalen Feinverteilung gehalten werden. Wenn nun
5 diese Säuren durch das Anionenaustauscherharz aus dem System entfernt werden, wird diese relativ stabile Feinverteilung gestört und der Feststoff fällt aus und verstopft das Austauscherharz. Es wurde somit weiterhin gefunden, daß die Leistungsfähigkeit des aus der
10 US-A-4 282 162 bekannten Verfahrens erheblich gesteigert werden kann und auch für Abwässer geeignet ist, die feinteilige Feststoffe enthalten, wenn man diese Feststoffe aus dem Abwasser entfernt, bevor man dieses mit dem Anionenaustauscherharz in Kontakt bringt.

15 Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist darin zu sehen, daß nicht nur bereits vorhandene Feststoffe entfernt werden können, sondern auch andere störende Bestandteile, die sich in Feststoffe überführen lassen. Solche störenden
20 Bestandteile können andere Säuren beziehungsweise deren Salze sein, die ebenfalls an das Austauscherharz gebunden werden und somit nicht nur Austauscherkapazität binden, sondern gegebenenfalls auch besondere Vorkehrungen bei und/oder nach der Elution der Emulgatorsäuren erfordern.

25 Ein Beispiel für derartige störende Säure ist die Oxalsäure, die häufig als Puffer eingesetzt wird. Durch Zusatz von Calciumionen in stöchiometrischen Mengen oder im Über- beziehungsweise Unterschuß, beispielsweise als
30 Chlorid oder Hydroxid, kann die Oxalsäure als schwerlösliches Oxalat ganz oder teilweise ausgefällt werden, vorteilhaft zusammen mit gegebenenfalls vorhandenen weiteren störenden feinverteilten Stoffen.

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zur Gewinnung von fluorierten Emulgatorsäuren aus Abwasser, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst aus dem Abwasser feinteilige Feststoffe und/oder in Feststoffe
5 überführbare Anteile entfernt, anschließend die fluorierten Emulgatorsäuren an ein Anionenaustauscherharz bindet und aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren eluiert. Weitere Aspekte der Erfindung und ihre bevorzugten Ausgestaltungen werden im folgenden näher
10 erläutert.

Als Abwässer kommen Prozeßabwässer in Betracht, in denen oberflächenaktive fluorierte Alkansäuren enthalten sind. Besonders geeignet ist das Verfahren für Abwässer aus der
15 Polymerisation fluorierter Monomere nach dem sogenannten Emulsionsverfahren, bei dem das fluorierte Monomere unter mildem Rühren unter Einsatz einer relativ hohen Konzentration an fluorierter Emulgatorsäure in ein feinteiliges Polymeres überführt wird, das in
20 feindisperser, kolloidaler Form vorliegt und wobei der so gewonnene Latex nach Erreichen der gewünschten Feststoffkonzentration, beispielsweise durch intensives Rühren, koaguliert wird, wodurch sich das Polymer als feines Pulver abscheidet.

25 Es wurde gefunden, daß bei der bekannten Aufarbeitung vor allem relativ niedermolekulare Polymeranteile Schwierigkeiten machen, wobei sich diese niedermolekularen Polymeren besonders störend bemerkbar
30 machen, wenn das Polymerisationsverfahren zu einer breiten Molgewichtsverteilung führt. Auch bei solchen "schwierigen" Abwässern zeigt sich die Leistungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Entfernung der feinteiligen Feststoffe richtet sich nach den jeweiligen Gegebenheiten:

Bei sauren Abwässern kann es genügen, eine
5 - gegebenenfalls teilweise - Neutralisation mit geeigneten Basen wie Calciumhydroxid vorzunehmen, wobei das Kolloid - und eventuell vorhandene fällbare Stoffe wie Oxalationen - ausgefällt wird, die Emulgatorsäure oder ihr Salz jedoch in Lösung bleiben.

10 Eine andere Möglichkeit zur Fällung der störenden Kolloide besteht in der Zugabe von geeigneten Metallsalzen, beispielsweise Aluminiumsalze wie Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat, Calciumsalze wie
15 Calciumchlorid, Magnesiumsalze wie Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, Eisensalze wie Eisen(II)- oder Eisen(III)-chlorid und Eisensulfat. Bei sauren Abwässern ist auch die Zugabe entsprechender Metalle wie Aluminium, Eisen oder Magnesium möglich. Zur Verbesserung der
20 Flockung können noch geringe Mengen eines Flockungshilfsmittel zugegeben werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Fällung der störenden Kolloide besteht in der Elektrokoagulation. Hierbei wird
25 an das Abwasser zur Koagulation der kolloidalen Teilchen ein elektrisches Feld angelegt. Die Teilchen schlagen sich im Falle inerter Elektroden (zum Beispiel Titan) auf den Flächen nieder. Bei löslichen Elektroden (zum Beispiel Eisen und/oder Aluminium) werden Metallkationen
30 mit großem Ladungs- und Durchmesser Verhältnis in die Lösung eingetragen, die die Koagulation wie bei der Zugabe von Metallsalzen bewirken. Vorteilhaft bei der Elektrokoagulation ist die Vermeidung des zusätzlichen Eintrags von Anionen wie beispielsweise Chlorid oder

Sulfat. Zur Verbesserung der Flockung können noch geringe Mengen eines Flockungshilfsmittels zugegeben werden.

5 Geeignete mechanische Methoden zur Entfernung der feinteiligen Feststoffe bestehen in der Querstromfiltration (zum Beispiel mit Membranen, Zentrifugen), Tiefenfiltration (zum Beispiel Sandbettfilter) oder auch Anschwemmfiltration mit Zugabe eines Filterhilfsmittels (zum Beispiel Zellstoffe,
10 Perlite, Kieselguren).

Die Abtrennung der ausgefällten Feststoffe kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Filtration, nötigenfalls mit einem Filtrierhilfsmittel,
15 durch Dekantieren, durch Flotation oder Sedimentation.

Die Adsorption der Emulgatorsäuren an Austauschharze kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Geeignet sind insbesondere stark basische Anionenaustauscherharze,
20 wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen ®AMBERLITE IRA-402, ®AMBERJET 4200 (beide: Rohm & Haas), ®PUROLITE A845 (Purolite GmbH) oder ®LEWATIT MP-500 (Bayer AG) erhältlich sind.

25 Die Adsorption kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei die Austauscherharze in den üblichen Apparaturen wie Röhren oder Säulen angeordnet sind, die von dem Abwasser durchströmt werden.

30 Die Elution der gebundenen Emulgatorsäuren erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise, wobei das Verfahren nach der US-A-4 282 162 bevorzugt wird.

Für die Gewinnung der Emulgatorsäuren in der
35 erforderlichen hohen Reinheit für den Einsatz in der

Polymerisation eignen sich beispielsweise die Verfahren nach der obengenannten US-A-5 442 097 oder das Verfahren nach der US-A-5 312 935, bei dem man das Eluat zunächst weitgehend wasserfrei macht und dann mit Oxidationsmitteln behandelt.

Das nach der Adsorption der Emulgatorsäuren verbleibende Abwasser wird je nach Gehalt an sonstigen Stoffen in bekannter Weise aufgearbeitet oder in den Prozeß zurückgeführt. Falls gewünscht, können noch restliche Anteile an fluorierten Emulgatorsäuren mit üblichen Adsorbentien wie Aktivkohle entfernt werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

Als Ausgangsmaterial dient ein Abwasser aus der Copolymerisation von Tetrafluorethylen (TFE) und Perfluor(n-propyl-vinyl)ether (PPVE), bei der das Ammoniumsalz der n- und iso-Perfluorooctansäure (PFOS) im Molverhältnis 9 : 1 als Emulgator eingesetzt ist. Die PFOS-Konzentration in der Flotte beträgt 1200 mg/l, die Oxalsäure-Konzentration 1600 mg/l.

In einem Rührgefäß werden 14 l der Flotte mit 1,5 g/l einer 10gew.%igen Aluminiumchloridlösung versetzt und intensiv gerührt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert.

Etwa 50 ml eines handelsüblichen stark basischen Ionenaustauscherharzes (®AMBERLITE IRA-402, Rohm & Haas; Styrol-Divinylbenzol-Typ, Anion: Chlorid, Gel, Totalkapazität 1,3 eq/l, Schüttgewicht 710 g/l) werden in eine mit Glasfritte versehene zylindrische Glassäule (Länge 25 cm, Durchmesser 16 mm) gegeben und mit Wasser gespült. Zur Beladung des Ionentauschers wird die vorbehandelte Flotte mit einer Pumpe im Aufstrom und mit einer Lineargeschwindigkeit von 1 m/h durch die Säule gefördert, das austretende Wasser gesammelt und die PFOS-Konzentration zur Bilanzierung bestimmt. Nach der Beladung wird die Säule mit 100 ml Wasser gespült.

Zur Regeneration des Ionentauschers werden 150 ml eines Gemisches aus 89 Gew.-% Methanol, 7 Gew.-% konzentrierter Schwefelsäure und 4 Gew.-% Wasser mit einer Lineargeschwindigkeit von 0,5 m/h durch die Säule gefördert und das Eluat aufgefangen. Anschließend wird die Säule mit 100 ml Wasser gespült.

Das Eluat enthält 85 % der im Abwasser enthaltenen Emulgatorsäure und Oxalsäure mit einer Konzentration von 3900 mg/l.

Beispiel 2

In einem Rührgefäß werden 14 l der Flotte wie in Beispiel 1 mit 1,5 g/l einer 10gew.-%igen Aluminiumchloridlösung versetzt und intensiv gerührt. Anschließend wird mit einer 10gew.-%igen Kalkmilchlösung ein pH-Wert von 7,5 eingestellt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und der pH-Wert der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 4 eingestellt.

Aufbau und Versuchsablauf von Beladung und Regneration des Ionentauschers erfolgen analog Beispiel 1.

5 Das Eluat enthält hierbei 95 % der im Abwasser enthaltenen Emulgatorsäure und Oxalsäure mit einer Konzentration von 1 mg/l.

10 Beispiel 3

In einem Rührgefäß werden 16 l eines Abwassers aus der Polymeraufarbeitung fluorhaltiger Polymerer vorgelegt. Bei der Polymerisation wird das Ammoniumsalz der PFOS als Emulgator eingesetzt, die PFOS-Konzentration beträgt 15 1200 mg/l. Zu dieser Lösung werden 2 g einer 10gew.%igen Aluminiumchloridlösung zugegeben und intensiv gerührt. Anschließend wird mit einer 10gew.%igen Kalkmilchlösung ein pH-Wert von 7,5 eingestellt und 3 mg/l eines Flockungshilfsmittels (®PRAESTOL A 3015 L, Stockhausen 20 GmbH & Co. KG; Polyacrylamid) zugegeben. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und der pH-Wert mit Schwefelsäure auf pH 4 eingestellt.

25 Die Beladung und Regneration des Ionentauschers erfolgen wie in Beispiel 1.

Das Eluat enthält hierbei 91 % der im Abwasser enthaltenen Emulgatorsäure.

30

Vergleichsbeispiel

Als Ausgangsmaterial wird eine Mutterflotte aus der Copolymerisation von TFE und PPVE, bei der das

Ammoniumsalz der PFOS als Emulgator eingesetzt wird, verwendet. Die PFOS-Konzentration beträgt 1200 mg/l.

5 Etwa 50 ml des im Beispiel 1 genannten stark basischen Ionenaustauscherharzes werden in eine mit Glasfritte versehene zylindrische Glassäule (Länge 25 cm, Durchmesser 16 mm) gegeben und mit Wasser gespült. Zur Beladung des Ionentauschers wird die Flotte unbehandelt mit einer Pumpe im Aufstrom durch das Bett gefördert. Der
10 Druckverlust über das Ionentauscherbett wird mit einem Manometer gemessen. Der Beladungsversuch mußte nach Überleiten von 400 ml der Flotte abgebrochen werden, da infolge von ausgefallenem Polymer das Harz verklebte.

15

Ansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von fluorierten
Emulgatorsäuren aus Abwasser, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man zunächst aus dem Abwasser feinteilige
Feststoffe und/oder in Feststoffe überführbare
Anteile entfernt, anschließend die fluorierten
Emulgatorsäuren an ein Anionenaustauscherharz bindet
und aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren
10 eluiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß ein Abwasser aus der Polymerisation fluorierter
Monomere eingesetzt wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die feinteiligen Feststoffe
ausgefällt werden.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die feinteiligen Feststoffe
mechanisch entfernt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
25 gekennzeichnet, daß die in Feststoffe überführbaren
Anteile ausgefällt werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1,
2, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gefällten
30 Stoffe durch Sedimentation abgetrennt werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1,
2, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gefällten
Stoffe durch Flotation abgetrennt werden.

8. Verfahren zur Rückgewinnung reiner fluorierter
Emulgatorsäuren mit sehr niedrigem Oxalsäuregehalt,
dadurch gekennzeichnet, daß man das Abwasser unter
intensiver Vermischung mit einer Aluminiumsalzlösung
5 behandelt, anschließend mit einer Kalkmilchlösung
einen pH-Wert zwischen 6 und 7,5 einstellt, den sich
bildenden Niederschlag abfiltriert und die mit
Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 eingestellte
Lösung über einen Ionenaustauscher führt.
- 10 9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
eingesetzte Anionenaustauscherharz stark basisch ist.
- 15 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution
der fluorierten Emulgatorsäure aus dem
Anionentauscher mit einem Gemisch aus verdünnter
Mineralsäure und einem organischen Lösungsmittel
20 erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/03672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C51/47 C07C53/21 //B01J47/00,C08F6/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 882 153 A (SEKI S ET AL) 6 May 1975 (1975-05-06) cited in the application the whole document ---	1-10
Y	EP 0 014 431 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20 August 1980 (1980-08-20) cited in the application the whole document ---	1-10
Y	US 4 369 266 A (KUHLS J ET AL) 18 January 1983 (1983-01-18) the whole document, in particular column 7, lines 56-64, also example (2.1), and (2.2). --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 1999

Date of mailing of the international search report

21/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03672

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>US 5 017 480 A (MORI S ET AL) 21 May 1991 (1991-05-21) the whole document, in particular column 1, lines 48-59. -----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3882153 A	06-05-1975	DE 2044986 A GB 1314607 A	25-03-1971 26-04-1973
EP 14431 A	20-08-1980	DE 2903981 A CA 1135283 A JP 1456552 C JP 55104651 A JP 63002656 B US 4282162 A	07-08-1980 09-11-1982 09-09-1988 11-08-1980 20-01-1988 04-08-1981
US 4369266 A	18-01-1983	DE 2908001 B CA 1165926 A EP 0015481 A JP 1607007 C JP 2034971 B JP 55120630 A	19-06-1980 17-04-1984 17-09-1980 13-06-1991 07-08-1990 17-09-1980
US 5017480 A	21-05-1991	US 4997754 A DE 3827159 A FR 2619380 A JP 1112991 A JP 2638971 B KR 9509318 B	05-03-1991 30-03-1989 17-02-1989 01-05-1989 06-08-1997 19-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C51/47 C07C53/21 //B01J47/00,C08F6/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 882 153 A (SEKI S ET AL) 6. Mai 1975 (1975-05-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-10
Y	EP 0 014 431 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20. August 1980 (1980-08-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-10
Y	US 4 369 266 A (KUHL S ET AL) 18. Januar 1983 (1983-01-18) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 7, Zeilen 56-64, sowie Beispiele (2.1) und (2.2) --- -/--	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03672

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>US 5 017 480 A (MORI S ET AL) 21. Mai 1991 (1991-05-21) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 1, Zeilen 48-59</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3882153 A	06-05-1975	DE 2044986 A GB 1314607 A	25-03-1971 26-04-1973
EP 14431 A	20-08-1980	DE 2903981 A CA 1135283 A JP 1456552 C JP 55104651 A JP 63002656 B US 4282162 A	07-08-1980 09-11-1982 09-09-1988 11-08-1980 20-01-1988 04-08-1981
US 4369266 A	18-01-1983	DE 2908001 B CA 1165926 A EP 0015481 A JP 1607007 C JP 2034971 B JP 55120630 A	19-06-1980 17-04-1984 17-09-1980 13-06-1991 07-08-1990 17-09-1980
US 5017480 A	21-05-1991	US 4997754 A DE 3827159 A FR 2619380 A JP 1112991 A JP 2638971 B KR 9509318 B	05-03-1991 30-03-1989 17-02-1989 01-05-1989 06-08-1997 19-08-1995